**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SOLOS DE
MANGUE E AVALIAÇÃO DE SUA CONTAMINAÇÃO POR
ESGOTO DOMÉSTICO VIA TRAÇADORES FECAIS**

LILIAN PITTOL FIRME

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA

Estado de São Paulo – Brasil

Agosto - 2003

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SOLOS DE
MANGUE E AVALIAÇÃO DE SUA CONTAMINAÇÃO POR
ESGOTO DOMÉSTICO VIA TRAÇADORES FECAIS**

LILIAN PITTOL FIRME

Engenheiro Agrônomo

Orientador : Prof. Dr. **PABLO VIDAL TORRADO**

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Agronomia, Área de Concentração: Solos
e Nutrição de Plantas.

P I R A C I C A B A

Estado de São Paulo – Brasil

Agosto - 2003

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Firme, Lilian Pittol

Caracterização físico-química de solos de mangue e avaliação de sua contaminação por esgoto doméstico via traçadores fecais / Lilian Pittol Firme. - - Piracicaba, 2003.

70 p. : il.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2003.

Bibliografia.

1. Ecossistemas de mangue 2. Esgoto sanitário 3. Impacto ambiental 4. Propriedade físico-química do solo 5. Solos - Contaminação I. Título

CDD631.41

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

À toda minha família,
em especial à meus pais **Ivaldo e Angela**,
e à minha irmã **Lucia**,
por serem o que são e fazerem parte da minha vida.

OFEREÇO

Às minhas amigas **Juliana e Michelle**,
pela receptividade e carinho.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pablo Vidal Torrado, pela amizade, apoio e incentivo à pesquisa durante o período de mestrado.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e ao Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade.

À CAPES, pela bolsa concedida.

Aos professores do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ, pelos ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Baptista do Laboratório de Toxicologia da ESALQ e toda sua equipe, em especial ao Dr. Luiz Roberto Pimentel Trevizan, pelo importante enriquecimento da dissertação.

Ao Professor Dr. Xosé Luis Otero Pérez do Departamento de Edafologia e Química Agrícola da Universidade de Santiago de Compostela, pela dedicação e apoio.

Ao Professor Dr. Luis Reinaldo Ferracciú Alleoni do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ, pelas sugestões.

Aos meus “irmãos” de orientação Tiago, Maria Luiza, Valdomiro e Felipe, pelos incontáveis auxílios nesse período, principalmente nas coletas de campo.

Aos funcionários do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ Wladimir, Luciano, Paulo, Maria Ilza, Dorival, Jair, Nelson, Udso, Marcos, Elizângela, Moisés, Luís, João, Chico, Anderson, Lara, Sérgio, Eremar, Nancy, Jaqueline e em especial à Flávia e Maria Elizabete, pelo apoio e paciência.

Aos amigos do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ Laércio, Genelício, Aline, Márcio, Mírian, Fernanda, Herdjânia, Cláudia, Tairone, Gustavo, Michel, Ricardo, Alex, Camila e Jorge Henrique, pela compreensão.

Ao querido Luciano Gomes dos Santos, pela imensa ajuda.

Aos amigos das Repúblicas Vira Latas, Zona Rural, Uspeão, Arado, Caminho do Céu, Deus Quis e Blue House, pelas inúmeras integrações.

Aos amigos de Piracicaba que freqüentaram minha casa, pela alegria de conhecê-los.

À toda minha família, de modo especial à Amanda e Alice, que mesmo distantes fortaleceram minha caminhada para que eu não desistisse.

À todos que contribuíram de alguma forma para o êxito do meu trabalho.

*“Na alegria e na dor,
no esforço e no cansaço,
encontrei a presença amiga de todos vocês”.*

MUITO OBRIGADA

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	viii
SUMMARY	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Ecossistema manguezal	4
2.2 Importância dos manguezais	5
2.3 Distribuição e ocorrência dos manguezais	6
2.4 Espécies de Mangue	6
2.5 Solos de mangue	8
2.5.1 Origem e caracterização	8
2.5.2 Mineralogia	9
2.6 Impactos sobre o manguezal	10
2.7 Esgoto doméstico	10
2.8 Esteróis fecais como indicadores	11
3 MATERIAL E MÉTODOS	15
3.1 Localização e caracterização da área de estudo	15
3.1.1 Geologia	17
3.1.2 Clima	18
3.1.3 Relevo	18
3.1.4 Solos	18
3.2 Amostragem	19
3.3 Análise física	20

3.4 Análise química e físico-química	21
3.5 Análise mineralógica	21
3.6 Análise de esteróis	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Descrição do perfil topográfico	25
4.2 Distribuição de partículas na transeção	26
4.3 Características químicas e físico-químicas na transeção	31
4.4 Mineralogia dos solos na transeção	44
4.4.1 Fração argila	44
4.4.2 Fração silte e areia	49
4.5 Considerações Finais	52
4.5.1 Manuseio das amostras	52
4.6 Distribuição do esgoto doméstico na transeção	53
5 CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SOLOS DE MANGUE E AVALIAÇÃO DE SUA CONTAMINAÇÃO POR ESGOTO DOMÉSTICO POR TRAÇADORES FECAIS

Autor: LILIAN PITTOL FIRME

Orientador: Prof. Dr. PABLO VIDAL TORRADO

RESUMO

Os manguezais são ecossistemas que portam comunidades vegetais típicas de ambientes alagados, resistentes à alta salinidade da água e do solo. Não são muito ricos em espécies, porém, destacam-se pela grande importância ecológica que desempenham. Por isso podem ser considerados um dos mais produtivos ambientes naturais do Brasil. Os solos do subsistema estuarino do manguezal são pouco conhecidos e a ênfase em sua descrição e estudo neste trabalho surgiu do fato de que no Estado de São Paulo inúmeras áreas de mangue vêm sendo alvo de constantes pressões sócio-econômicas. No município do Guarujá, assim como em grande parte da Baixada Santista os solos de mangue vêm sofrendo crescente degradação devido à ocupação urbana de alta intensidade e saneamento básico precário. Este trabalho teve como objetivo estudar as características mineralógicas e físico-químicas em uma transeção de solos de mangue do rio Crumahú, no município do Guarujá, junto ao bairro Morrinhos, e determinar a distribuição horizontal e vertical de poluentes em função da descarga de efluentes urbanos. Os perfis foram

amostrados, utilizando amostrador para solos inundados, em 3 profundidades numa transeção de 160m, que vai da margem do canal do rio Crumahú até a restinga, e com pontos de coleta a cada 10 m. No laboratório, foram realizadas análises físicas, químicas e mineralógicas. A mineralogia das frações areia, silte e argila foi estudada por meio de difratogramas de raio-X. Para a distribuição de poluentes gerados em função da descarga pontual de esgoto doméstico foram utilizados traçadores fecais fazendo uso da relação coprostanol/colesterol entre outras, para confirmação da contaminação. Análises com os traçadores foram feitas por cromatografia gasosa. A análise granulométrica evidencia mudanças do regime de sedimentação recente. O microrrelevo do maguezal é dinâmico e isso foi evidenciado pela distribuição granulométrica. O fluxo e refluxo da maré influenciou alguns atributos do solo ao longo da transeção como a concentração de cátions e ânions solúveis e a condutividade elétrica. Com o secamento das amostras de solo, houve uma oxidação induzida o que levou à diminuição do pH, aumento de sulfato e liberação de Al trocável. Foram encontrados minerais como caulinita, mica, esmectita, ortoclásio e quartzo. Os maiores índices de contaminação foram encontrados na profundidade de 30-50 cm, enquanto que, na profundidade de 60-80 cm esta não foi detectada. A zona de contato mangue-restinga caracteriza-se como local de acúmulo de contaminantes. Foi verificada a diminuição das relações de esteróis no sentido do prolongamento da transeção. Toda a área estudada está contaminada por esgoto doméstico podendo colocar em risco todo o ecossistema local.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF MANGROVE SOILS AND EVALUATION OF CONTAMINATION BY DOMESTIC SEWAGE BY FAECAL TRACERS

Author: LILIAN PITTOL FIRME

Adviser: Prof. Dr. PABLO VIDAL TORRADO

SUMMARY

Mangroves are ecosystems that carry typical biological communities, adapted to flooded environments, which are resistant to water and soils salinity. Although they are not very rich in species, they stand out for their great ecological importance. Hence, they can be considered one of the most productive natural environments of Brazil. Little is known about the soils in a mangrove ecosystem, and the emphasis on its study in the present work came about as a consequence of the fact that in São Paulo State many of these ecosystems are continuously suffering from antropic impacts. In Guarujá municipal district, as well as in a large part of Baixada Santista, mangrove soils are suffering from degradation due to the high-density urban occupation and precarious sanitary conditions. The objective of this work was to study the mineralogical and physicochemical characteristics of mangroves soils located on a transect in the Crumahú river, in Guarujá municipal district; and to determine the horizontal and vertical distribution of pollutant. Profiles were sampled at 3 different depths along a transect of 160m, using a sampler for flooded soils. The

physical, chemical and mineralogical analyses were carried out in the Laboratory. X-ray diffractions were used for the characterization of sand, silt and clay fraction mineralogy. Faecal tracers (coprostanol/cholesterol) were used to characterize the pollutant distribution along the transect. Faecal tracer analyses were made by gaseous chromatography. The granulometric analysis showed recent changes in the sedimentation pattern. The mangrove microrelief is dynamic and this could be observed by the granulometric distribution. The tides influenced some soil attributes along the transect such as soluble cations and anions concentration and electrical conductivity. After the samples were dried, there was an induced oxidation resulting in a pH decrease, sulphate increase and exchangeable aluminum liberation. Kaolinite, mica, smectite, orthoclase and quartz were found in the samples. The largest indexes of contamination were found at the depth of 30-50cm while, at the depth of 60-80cm, no contamination was detected. The area where the mangrove meets the “restinga” (coastal reef) is characterized by an accumulation of pollutants. Sterols rate decreased along the transect. The whole studied area is polluted by domestic sewage what could put in risk the whole local ecosystem.

1 INTRODUÇÃO

O mangue desenvolve-se na zona de contato das águas marinha e fluvial, onde existe grande tensão e instabilidade ecológica. O escoamento dos rios é alternadamente represado ou liberado pela maré e em consequência disso são criadas zonas de águas salobras periodicamente calmas, onde são depositados sedimentos finos. Assim surgem ambientes bem especiais com flora e fauna adaptadas. O manguezal desenvolve-se no litoral, nas desembocaduras dos rios e orlas de baías, fundos de saco e nas ilhas assoreadas. Nestes ambientes, os solos são lodosos, possuem elevado teor salino e baixa oxigenação o que exige uma flora altamente especializada (Leite, 1994).

É um sistema ecológico costeiro tropical dominado por espécies animais e vegetais adaptadas a um solo periodicamente inundado pelas marés, com grande variação de salinidade, e condições anóxicas que conferem ao solo altas concentrações de sulfeto. Constitui um dos ecossistemas mais produtivos do planeta (Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1997). Sistema especial no qual o solo é pouco conhecido, recebendo a denominação geral de solo indiscriminado de mangue ou sedimento de mangue, que se desenvolve nas áreas tropicais (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1995).

Nos manguezais, predominam os solos hidromórficos com presença de sais, podendo também apresentar tiomorfismo e/ou grande acúmulo de material orgânico, correspondendo aos Gleissolos e Organossolos (Prada-Gamero, 2000; Gomes, 2002; Ferreira, 2002).

É incontestável a importância ambiental, econômica e social associada aos manguezais, bem como a atuação do processo de degradação que historicamente tem condenado esse tipo de ecossistema por toda a zona costeira brasileira (Moscatelli, 2000).

Algumas das principais funções do ecossistema manguezal é a produção, proteção e estabilização das formações costeiras (Macedo & Rocha, 1985).

A ocupação econômica da Baixada Santista é de intensa urbanização, decorrente seja da industrialização, seja do sistema portuário ou turismo. No Guarujá a atividade principal é o turismo (Lamparelli, 1998). O município do Guarujá teve um aumento na taxa de crescimento populacional fixa de 201% entre os anos de 1980 e 1991 devido a uma nova expansão imobiliária na década de 70, provida pela implantação de empreendimentos voltados para o turismo (Razza, 2001). Esse desenvolvimento de áreas urbanas junto às zonas costeiras tem determinado a utilização de áreas como corpo receptores de seus dejetos, sem qualquer preocupação com o lançamento e processo natural de depuração (Quinões, 2000).

As áreas de mangue vem sendo aterradas e ocupadas principalmente por favelas, o que mostra o crescimento desordenado da população. O aparecimento de bairros onde o esgoto fica exposto e a coleta de lixo é escassa aumenta, promovendo um desequilíbrio ambiental, como observado no bairro Morrinhos (Guarujá-SP). Considerando que a poluição marítima é também uma questão de saúde pública, deve existir nos municípios balneários um critério de ocupações de novas áreas onde devem ser cumpridas normas para permissão de novas construções.

A enchente e vazante das marés possibilita a movimentação de partículas em consideráveis distâncias, proporcionando a reciclagem dos nutrientes e dos materiais orgânicos, com posterior acúmulo.

As hipóteses deste trabalho são: a) A granulometria e os atributos físicos-químicos do solo irão diferir dentro de uma transeção que vai da margem

do rio até o contato com a restinga. b) A fonte pontual de esgoto urbano fornecerá uma contaminação decrescente da margem do rio para a restinga e c) A dinâmica das marés associada à variação do microrrelevo produzirá zonas localizadas de acúmulo da contaminação. Por meio de análises químicas, granulométricas, morfológicas e mineralógicas, procurou-se caracterizar os solos de mangue estudados. A contaminação de uma área de manguezal que recebe descarga de esgoto doméstico a céu aberto foi mapeada utilizando esteróis como traçadores fecais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Ecossistema manguezal

O ecossistema mangue desenvolve-se em zonas litorâneas associadas a cursos d'água, em áreas encharcadas, salobras e calmas, com influência das marés porém, não atingidos pela ação direta das ondas. Torna-se o elo de ligações entre os ambientes marinho, terrestre e de água doce, caracterizando-se por uma constante conquista de novas áreas devido ao acúmulo de grandes massas de sedimentos e detritos trazidos pelos rios e mar (Rossi & Matos, 1992).

Os manguezais são, geralmente, sistemas jovens que seguindo a dinâmica das marés nas áreas onde se localizam produzem a modificação na topografia desses terrenos, resultando numa seqüência de recuos e avanços da cobertura vegetal. São sistemas funcionalmente complexos, altamente resilientes e resistentes, portanto, estáveis. A cobertura vegetal, se instala em substratos de vasa de formação recente, de pequena declividade, sob a ação diária das marés de água salgada ou, salobra (Schaeffer-Novelli, 1999).

Manguezais têm sido por muito tempo, vistos como áreas residuárias, e devido a este tipo de atitude, muitas áreas de florestas de mangue foram perdidas devido seu emprego como lixões, destino final de esgoto urbano e como depósitos ilegais de lixo (Clark, 1998).

2.2 Importância dos manguezais

O manguezal tem condições que o tornam capaz de abastecer uma população local, gerando alimento não só para a subsistência, mas propiciando ainda uma quantidade considerável de moluscos, crustáceos e principalmente peixes, para um pequeno comércio acessório. Mas, apesar destas condições excepcionais, da metade do século para cá, a maioria dos manguezais tem sido poluído, desmatado, drenado, aterrado e loteado, num exemplo abominável de superexploração e destruição completa e irreversível de seus recursos, numa verdadeira afronta à Lei 4771 de 15 de setembro de 1965 do novo Código Florestal, que o considera como área de preservação permanente (Alquino, 1987).

No aspecto agrícola os manguezais foram considerados terras inúteis pelos colonizadores europeus, até que os portugueses começaram a utilizar os solos de manguezais da costa do Konkan, em Goa, na Índia, como fertilizantes (Vanucci, 1999).

Os manguezais são considerados um dos ecossistemas mais produtivos do mundo. Também chamado de “berçário” por abrigar inúmeras espécies de animais no período de reprodução. Segundo Carmo et al. (1994) a fauna do mangue é composta por espécies residentes e visitantes. Observam-se baixa diversidade e grande quantidade de animais.

O manguezal é fonte de madeira, remédios, óleos, alimentos, entre outros. Com a destruição física do manguezal diminui-se uma de suas funções básicas que é a de proteção da linha de costa contra a invasão do mar (Diegues, 2001). Em Vitória, Espírito Santo, o tanino extraído da casca de mangue vermelho (*Rhizophora mangle*) é utilizado na manufatura de painéis de barro. Após a queima, as peças são aspergidas com uma solução aquosa de tanino, que impermeabiliza e dá cor à cerâmica. Na prática atualmente empregada para a obtenção de tanino, todo o tronco de *R. mangle* é descascado, o que causa a morte da árvore (Carmo, 1987).

2.3 Distribuição e ocorrência dos manguezais

Os manguezais se desenvolvem em regiões da costa protegida, banhada pelas marés, e seu maior desenvolvimento pode ser observado nas áreas onde o relevo topográfico é suave e a amplitude das marés é alta (Macedo & Rocha, 1985). Não sobrevivem em temperaturas frias, assim, eles estão restritos às áreas tropicais e subtropicais do mundo onde a temperatura é quente e nas regiões onde o clima é úmido (Rebelo & Medeiros, 1988).

No Brasil, é ampla a extensão ocupada por manguezais, ocorrendo em quase toda a orla marinha, de forma mais ou menos contínua, dependendo das características fisiológicas, desde o extremo norte (rio Oiapoque, aos 04°20'N) até Santa Catarina (Laguna, aos 28°30'S); apenas o Rio Grande do Sul não apresenta cobertura vegetal típica de mangue (Schaeffer-Novelli, 1995).

De acordo com a CETESB (1987) no Estado de São Paulo as duas principais áreas de ocorrências de mangues são a Baixada Santista, muito degradada, e a área estuarino-lagunar de Iguape-Cananéia, ainda em bom estado de preservação e situada no extremo sul da costa litorânea. A Baixada Santista possui 105,06 km² de área coberta por mangue onde 10,85 km² refere-se ao município do Guarujá (São Paulo, 2000).

2.4 Espécies de mangue

Mangue é o nome dado a diversas plantas, pertencentes a várias famílias, próprias das formações vegetais de águas salobras ou meio salobras (Corrêa, 1984).

As principais espécies de mangue encontradas na Baixada Santista são : *Rhizophora mangle*, *Avicenna shaveriana* e *Laguncularia racemosa*.

Gênero *Rhizophora* (Família Rhizophoraceae)

Mangue vermelho, árvores médias ou arbustos, encontra-se nas franjas em contato com o mar, na embocadura de alguns rios e baías interiores. É distinguível facilmente pelas ramificações peculiares dos caules de sustentação, ramificadas, curvas e arqueadas. Os ramos são carnosos cilíndricos (raízes aéreas). Essa espécie tolera salinidades altas devido a um sistema capaz de literalmente filtrar a água salgada durante o processo de absorção de sais pela raiz (Schaeffer-Novelli, 1994) .

Gênero *Avicenna* (Família Verbenaceae)

Mangue preto tolera salinidade do solo muito mais alta que as outras espécies de mangue, devido a existência de sistemas glândulares em suas folhas capazes de excretar o excesso de sais absorvidos. As plântulas apresentam grande capacidade de flutuação e de resistência à permanência na água, possibilitando as plântulas percorrerem grandes distâncias (Schaeffer-Novelli, 1994). Suas folhas apresentam ápice arredondado com coloração mais clara, as raízes radiais emitem prolongamentos com geotropismo negativo, os pneumatóforos (Carmo et al., 1994).

Gênero *Laguncularia* (Família Combretaceae)

Mangue branco encontra-se em costas de baixa salinidade, tolera salinidades altas, no entanto compete mais eficientemente em áreas de reduzida salinidade. Não tolera locais de grandes flutuações dos níveis de água. Possuem nos troncos pequenos agrupamentos de tecidos específicos, lenticelas, que permitem a troca de gases entre a planta e o meio externo (Schaeffer-Novelli, 1994).

Figura 1 - Espécies de mangue *Rizophora mangle* (a) e (a'), *Laguncularia racemosa* (b) e (b')

2.5 Solos de mangue

2.5.1 Origem e caracterização

Tanto a estabilidade do solo como o suprimento adequado de água doce e de nutrientes são fatores de fundamental importância no funcionamento dos ecossistemas de mangue (Lacerda, 1984).

Por vezes esses solos apresentam horizontes gleizados, com alto teor de sais provenientes da água do mar ou de compostos de enxofre. Geralmente não há diferenciação de horizontes (Moser, 1990).

Devido ao ambiente de inundação, ambiente redutor, a decomposição da matéria orgânica ocorre por meio de organismos anaeróbicos, que por sua vez não utilizam O_2 como receptor, seguindo uma seqüência termodinâmica: NO_3^- ,

Mn^{4+} , Fe^{3+} , ácidos orgânicos, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} (Ponnamperuma, 1965 e 1972). Em ambientes de alagamento, onde a água permanece longo tempo estagnada ocorre o acúmulo da pirita. Bactérias decompõem a matéria orgânica utilizando o SO_4^{2-} como aceptor de elétrons, reduzindo os íons Fe^{3+} a Fe^{2+} e sulfato a sulfeto. A principal fonte de sulfato é a água do mar. A pirita (FeS_2), nesta condição é o produto mais estável da sulfato-redução (Lindsay, 1979).

Em condições de oxidação esses solos se tornam mais ácidos, devido ao surgimento de ácido sulfúrico formado pela oxidação da pirita (Fernandes & Peria, 1995). São alterações drásticas quase sempre provocadas pelo homem.

2.5.2 Mineralogia

Nos solos de mangue podem ser encontrados minerais como quartzo, halita e jarosita (Marius & Lucas, 1991), mas os minerais encontrados com maior frequência são montmorilonita, caulinita, illita e clorita respectivamente (Prakasa & Swamy, 1987).

O mineral glauconita pode estar associada a concentrações de pirita em ambientes redutores com alta proporção de ferro ferroso (Fanning et al., 1989b).

Segundo Hillier (1995) os minerais dos solos de mangue podem ser originados de forma detrital, trazidos de outros ambientes pela ação hídrica e/ou eólica, ou de forma autóctone, formados *in situ*.

A mineralogia dos solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá-SP) se compõem de minerais de origem alóctone e autóctone, sendo caulinita, e esmectita-glaucônica e glauconita respectivamente (Ferreira, 2002). Os minerais de origem alóctone são provenientes de fora do local de acumulação, enquanto que os de origem autóctone são provenientes do mesmo local de acumulação (Suguio, 1998).

2.6 Impactos sobre o manguezal

Segundo Diegues (2001) a degradação dos estuários e dos mangues do litoral brasileiro decorre de uma ação conjunta de várias causas e fatores resultantes de um modelo econômico de ocupação do espaço litorâneo marcado pelos seguintes processos:

- Implantação de grandes pólos químicos, petroquímicos e minero-metalúrgicos em áreas estuarinas;
- Expansão urbana e a especulação imobiliária;

Os manguezais ainda existentes no estuário de Santos, São Vicente e Bertioga são constantemente atingidos por dejetos e vazamentos de petróleo, de metais pesados, pelo depósito de lixo urbano-industrial, esgoto, além do desmatamento para usos industriais e residenciais. São atingidas também as populações locais que vivem da pesca e da catação de caranguejo, que vendem pescado contaminado à beira das estradas (Oliveira & Ribeiro Netto, 1989).

2.7 Esgoto doméstico

Cada tipo de esgoto é constituído de diferentes substâncias, materiais e organismos. Todos podem proliferar doenças e promover a contaminação de solos e mananciais.

O esgoto doméstico é originado principalmente em residências, edifícios comerciais, instituições ou quaisquer edificações que contenham instalações de banheiros, lavanderias e cozinhas. Compõem-se, essencialmente, de água de banho, urina, fezes, papel, restos de comida, sabão, detergentes e águas de lavagem (Quiñones, 2000).

O lançamento de esgotos domésticos, com ou sem tratamento prévio, em ambientes aquáticos afeta a qualidade da água do sistema receptor,

provocando redução do oxigênio dissolvido, aumento da turgidez, mudanças de pH, entre outros efeitos, e tem reflexos sobre a manutenção das condições ideais para a sobrevivência dos organismos e sobre a saúde humana (Carreira et al., 2001).

Os odores de esgotos são causados pelos gases formados no processo de decomposição anaeróbia, ou por substâncias adicionais. Quando o odor é semelhante ao “odor de mofo” tem-se esgoto fresco, e ao “odor de podre” tem-se esgoto velho, devido a formação de gás sulfídrico. Esse gás é formado da decomposição do lodo pela ação de microorganismos anaeróbicos, que reduzem o ânion sulfato em ânion sulfeto (Quiñones, 2000).

Um problema fundamental a ser encarado em qualquer tipo de lançamento de esgotos num corpo receptor, é o da mistura íntima desse esgoto com a água receptora (Macedo & Rocha, 1985).

O contato com áreas contaminadas por esgoto doméstico pode causar doenças como febre tifóide, cólera, infecções gastrointestinais, entre outras. Em muitos casos a taxa de mortalidade pode ser alta.

2.8 Esteróis fecais como indicadores

Os esteróis fecais são compostos encontrados em fezes humanas. Segundo Martins (2001) a quantificação desses compostos pode estar relacionada à quantidade de material fecal humano, que pode conter microorganismos patógenos, e acabam prejudicando o meio ambiente marinho.

Os esteróis fazem parte de uma classe dos esteróides, compostos orgânicos amplamente distribuídos na natureza. O estudo dos esteróides têm sido um dos domínios mais investigados pela química orgânica devido à grande importância biológica e complexidade química dessas substâncias (Morrison & Boyd, 1990).

Os inúmeros efeitos deletérios causados por efluentes de origem antrópica em ambientes costeiros, lacustrinos e fluviais têm demandado o

emprego de traçadores para uma melhor avaliação do alcance e da dinâmica deste tipo de poluição no meio (Vitousek et al., 1997).

Segundo Brown et al. e Pierce et al. (1984) entre outros autores o $5\beta(H)$ -cholestan- 3β -ol (coprostanol) pode ser usado como indicador para avaliação da poluição por esgotos domésticos em áreas costeiras. Trata-se de um esterol de origem fecal, formado pela hidrogenação bacteriana do colesterol no intestino de animais superiores (McCalley et al., 1981). Este composto está presente em fezes humanas por ser o produto predominante da redução microbiológica do colesterol no intestino de animais superiores (Dutka et al., 1974).

Assim como os coliformes fecais, o coprostanol não apresenta propriedades deletérias à saúde, indica a possibilidade da presença de patógenos ou matéria fecal no ambiente. Venkatesan & Kaplan (1990) entre outros relatam que um fator favorável para a utilização dos esteróis é que são pouco afetados por processo de cloração.

A relação coprostanol/colesterol parece ser o melhor indicador de descargas de fezes em sedimentos, do que a concentração de coprostanol somente. Relações maiores que 0,2 são indicativos de contaminação (Mudge & Seguel, 2001). Porém Grimalt et al. (1990) descreve que a respeito das concentrações de coprostanol ainda são necessários “critérios qualitativos” para indicação ou não de determinados níveis em áreas costeiras que podem ser representativos de contaminação fecal.

Figura 2 - Ilustração da fórmula química de dois esteróis: Colest-5-en-3-ol (Colesterol) (a), 5â(H)-coleston-3-ol (Coprostanol) (b)

Assim para vários autores o simples fato de uma área conter coprostanol não é conclusivo para que se afirme a contaminação fecal. Tanto Grimalt et al. (1990) como Colombo et. al (1996) relatam que o fato de existir a presença de coprostanol em um sistema aquático não significa dizer que o mesmo possua contaminação fecal, visto que essa combinação pode ser proveniente de algas. Verificando na Tabela 1 temos diversas relações abordadas por diferentes autores, os quais utilizam distintos tipos de esteróis para confirmação da contaminação fecal. Grimalt et al. (1990) propôs a relação $(5\alpha/5\alpha+5\beta)$ calculada através das concentrações de 5α (coprostanol) e 5β (colestonol), como um critério qualitativo para a determinação definitiva de esgoto. Valores desta relação variam de 0,7 a 1,0 para sedimentos contaminados, e de 0,1 a 0,3 para sedimentos coletados em áreas primitivas, bem como a relação 5α coprostanona/ 5α -coprostanona+ 5β -coprostanona sendo os valores entre 0,5–1,0 considerados de áreas contaminadas por esgoto doméstico. Writer et al. (1997) utilizou a relação coprostanol/coprostanol+colestonol para valores maiores que 0,06.

Tabela 1. Diferentes relações correlacionando esteróis para confirmação de contaminação fecal, abordadas por vários autores

Autores	Relações	Índices
Grimat et al. (1990)	Coprostanol / coprostanol + colesterol	0,1 – 0,3 (não poluído) 0,7 – 1,0 (poluído)
	5 α -coprostanona / 5 α -coprostanona + 5 β -coprostanona	0,1 – 0,4 (não poluído) 0,5 – 1,0 (poluído)
Mudge & Seguel, (2001).	Coprostanol / colesterol	> 0,2 (poluído)
Writer et al. (1997)	Coprostanol / colesterol + colestanol	> 0,06 (poluído)

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Localização e descrição da área em estudo

A área estudada se situa no rio Crumahú, bairro Morrinhos, no município do Guarujá (SP), Baixada Santista, na região das coordenadas: 23⁰⁰'Sul e 46¹⁵'Oeste (Figura 3).

No bairro Morrinhos residem aproximadamente 40.000 famílias. O descarte de esgoto doméstico é feito a céu aberto diretamente no rio (Figura 4).

Figura 3 – Foto aérea ilustrando bairro Morrinhos (a), transeção (b), rio Crumahú (c) e aterro sanitário (d)

Figura 4 - (a) Esgoto doméstico a céu aberto por todo o bairro
(b) Descarte do esgoto doméstico diretamente no rio

3.1.1 Geologia

De acordo com Modenesi (1969) a área do bairro Morrinhos está na planície costeira sobre os terraços de origem mista. Os terraços são originados através dos sedimentos argilosos de idade quartenária flúvio-lagunares e de baía (Suguio & Martins, 1978).

Na região em estudo verificam-se dois conjuntos litológicos: os cordões litorâneos de origem holocênica e/ou pleistocênica e as rochas do embasamento cristalino granito-gnáissico associado à planícies costeiras de sistemas de laguna (VillWock, 1994).

O rio Crumahú corre sobre depósitos flúvio-marinhos de manguezais, rodeado a oeste por depósitos aluviais, coluviais e marinhos e a leste por Esporões da Serra do Mar, formados por rochas graníticas e gnáissicas (Kutner, 1964).

3.1.2 Clima

O clima que caracteriza grande parte do litoral paulista, é do tipo tropical, com temperatura média do mês mais quente maior que 18⁰ C, o total de chuvas do mês mais seco é maior que 60 mm e a precipitação anual varia de 1600 a 2000 mm; não apresenta estação seca invernal, apenas diminuição de pluviosidade, enquanto os verões são extremamente úmidos (Rossi, 1999).

3.1.3 Relevo

As principais formas de relevo do litoral sul de São Paulo são planícies marinhas, planícies flúvio-marinhas, terraços marinhos, cordões arenosos, campos de dunas e planícies flúvio-lacustres-marinhas (Ross & Moroz, 1997).

O Guarujá está em uma região de planície costeira e relevo litorâneo, incluindo as planícies de restinga, marinhas, fluviais e de manguezais (Rossi, 1999).

3.1.4 Solos

Ferreira (2002) classificou os solos da área do rio Crumahú conforme a classificação brasileira de solos como:

- ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO Fíbrico típico, textura argilosa - Ojm;
- ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO Hêmico típico, textura muito argilosa - Ojy;
- GLEISSOLO TIOMÓRFICO Hístico sódico, Ta, textura argilosa, horizonte A hístico, hipereutrófico, esmectítico, moderadamente ácido, muito mal drenado - Gji.

3.2 Amostragem

As amostras foram coletadas em uma transeção de 160 m de comprimento estabelecida a 150 m da fonte de descarte de esgoto no rio Crumahú, e que se estendeu da margem do rio ao barranco da restinga. O espaçamento entre pontos foi de 10 m, perfazendo um total de 17 pontos.

A coleta foi feita com o amostrador específico para solos inundados (Figura 5). Para cada ponto realizou-se coletas de 0-20, 30-50 e 60-80 cm de profundidade, totalizando 51 amostras. As amostras foram armazenadas nos sacos de plástico até a secagem.

Na coleta de amostras para análise cromatográfica usou-se papel de alumínio dentro de cada saco plástico evitando a degradação dos compostos a serem analisados e o contato com o plástico.

No campo foram feitas leituras de pH e Eh com aparelho portátil Mettler Toledo MP 120.

Pelo fato de serem os pontos mais representativos, nos pontos P11, P15, P20 e P27 foram feitas análises mineralógicas dos solos e análises cromatográficas em todas as profundidades.

Em toda transeção foi feito o levantamento topográfico utilizando o GPS Trimble com precisão topográfica de 50 cm e Estação Total Topcon com precisão de 10" e alcance de 2 km, para posterior determinação da microtopografia (Figura5).

Figura 5 - (a) Amostrador para solo inundado
(b) Levantamento topográfico

3.3 Análise física

Todas as 51 amostras, correspondentes aos 17 pontos da transeção nas três profundidades distintas, foram submetidas a análise granulométrica, com fracionamento em areia, silte e argila.

A matéria orgânica foi eliminada com peróxido de hidrogênio para utilização do método da pipeta (EMBRAPA, 1997) com algumas adaptações. A agitação foi horizontal por 16 horas, o dispersante utilizado foi uma solução de hidróxido de sódio e hexametáfosfato de sódio (Camargo et al., 1986). Determinou-se a porcentagem das frações areia, silte e argila. A areia foi fracionada, obtendo-se cinco frações: areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina e areia muito fina.

3.4 Análise química e físico-química

- As amostras foram submetidas a análises químicas de rotina para fins de levantamento descritas pela EMBRAPA (1997), para a determinação de: $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} , $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$, P assimilável, cátions trocáveis (Ca, Mg, K, Na, Al) e H+Al (acetato de cálcio). A partir destes resultados obteve-se:
- Soma de bases (SB): $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na}$;
- Capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_e): $\text{SB} + \text{Al}$;
- Capacidade de troca de cátions total (CTC_t): $\text{SB} + (\text{H} + \text{Al})$;
- Porcentagem de saturação por bases (V%): $\text{SB} \times 100 / \text{CTC}_t$;

Foi feita a determinação da condutividade elétrica (CE) no extrato obtido pela pasta de saturação, para estimar a salinidade do solo, com posterior determinação dos sais solúveis pela medição de cátions e ânions no extrato aquoso (EMBRAPA, 1997). Porém a metodologia usada na análise do sulfato foi de Magalhães (1982).

Para a especiação dos elementos em solução foi usado o programa de computador sobre modelos de equilíbrio o MINTEQ (Allison, et al., 1991).

3.5 Análise mineralógica

Para a mineralogia as amostras foram tratadas de acordo com a metodologia de Jackson (1969), com eliminação da matéria orgânica com H_2O_2 30% e dos óxidos de ferro com DCB. Foi feita a separação das frações areia, silte e argila. Amostras de areia e silte foram montadas em porta amostras na forma de pó. Já as amostras de argila foram saturadas com K^+ (KCl) e Mg^{2+} (MgCl) e utilizadas na forma de argila orientada. As amostras saturadas com K^+ receberam tratamento térmico (110, 350 e 550°C) ao passo que as saturadas com Mg^{2+} foram glicoladas.

Terminadas as lâminas, difratogramas de raios-X foram obtidos em um Difrator Philips PW no intervalo de 2° a 65° com velocidade $0,02^{\circ}$ /segundo para posterior análise dos minerais encontrados.

3.6 Análise de esteróis

O preparo das amostras foi feito de acordo com o método de Martins (2001) com algumas adaptações. As amostras de solos coletadas foram submetidas a um processo de secagem para padronização. Foram então retiradas sub-amostras de 100g para as análises. A extração dos esteróis foi feita em extrator acelerado de solventes (ICE) (Figura 6), sob pressão de 1500 psi e 100° C de temperatura, durante 15 minutos, utilizando etanol como solvente. A utilização de etanol foi mais vantajosa, por este solvente ser menos tóxico, de menor custo e pela boa porcentagem de recuperação dos padrões em comparação com o metanol ou diclorometano, solventes usualmente citados na literatura.

Foram utilizadas 20g de solo de cada amostra. Para cada frasco de extração, foi adicionado $0,35\mu\text{g}$ de 5 α -colestano, utilizado como padrão interno (PI). Após a extração, o extrato foi concentrado até 5 mL num evaporador rotativo a vácuo. Esse concentrado foi evaporado a cerca de 2 mL sendo submetido à cromatografia de absorção (*clean-up*) em uma coluna contendo 2,0g de alumina 5% desativada em peso com água livre de compostos orgânicos e sulfato de sódio. Eluiu-se a coluna com 15 mL de etanol destilado, recolhendo-se uma única fração. O extrato resultante foi concentrado a aproximadamente 2 mL, em evaporador rotativo a vácuo e o volume obtido foi transferido para frascos afunilados com tampas esmerilhadas onde foi evaporado com nitrogênio até a secura. Adicionou-se $40\mu\text{g}$ do reagente N, O-bis(trimetil-silil-trifluor-acetamida)/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1) para reação de derivação.

A baixa volatilidade e o elevado peso molecular dos esteróis dificultam a análise destes compostos por cromatografia a gás. A derivação é o processo no qual os esteróis são convertidos a éteres trimetil-silícicos através da substituição do hidrogênio da hidroxila (OH) da posição 3 dos esteróis pelo grupo trimetil-silícico ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) do reagente N, O-bis(trimetil-silil-trifluoracetamida)/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS). Esta transformação faz com que os esteróis tornem-se mais voláteis podendo ser resolvidos por cromatografia a gás.

A reação ocorre durante 90 minutos à temperatura variando 65 a 70 °C em banho-maria. O excesso de reagente foi evaporado com nitrogênio e o sódio resultante foi dissolvido em cerca de 1 mL de n-hexano e transferido para ampolas de 1 mL, previamente calibradas e marcadas.

Os padrões de esteróis utilizados durante as análises apresentam pureza entre 95 e 99%. Os esteróis presentes no padrão são 5 α -colestano, coprostanol, epicoprostanol, colesterol, colestanol, 5 α -coprostanona, estigmasterol, 5 α -colestanona e β -sitosterol. Onde o padrão interno (PI) foi o 5 α -colestano, usado para detectar alguma variação que possa ocorrer no cromatógrafo, alterando o tempo de saída.

A análise foi feita em cromatógrafo de fase gasosa equipado com detector de ionização de chama (GC/FID) (Figura 6), sendo a confirmação realizada em cromatógrafo de fase gasosa equipado com detector seletivo de massa (GC/MS).

Para o diagnóstico da contaminação de solos de mangue por esgoto doméstico foi determinada a relação coprostanol/colesterol e assim traçado os níveis de contaminação não só em diferentes posições do manguezal como em profundidade no solo.

Figura 6 – (a) Extrator acelerado de solvente
(b) Cromatógrafo de fase gasosa

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Descrição do perfil topográfico

Na transeção que se estende da margem do rio Crumahú à restinga, existem pequenas depressões que se caracterizam como pontos de acúmulo, sendo o P27 o mais evidente. De fato no P27 ocorre o menor valor de cota (3,18 m) entre os 17 pontos de coleta, conforme ilustra o perfil da microtopografia (Figura 7), onde o eixo X é o comprimento da transeção e Y o desnível do terreno. O primeiro ponto é o P11 na margem do rio (0 m) e o último é o P27 próximo à restinga (160 m).

Figura 7 – Ilustração do perfil topográfico

4.2 Distribuição de partículas na transeção

A Figura 9 mostra a distribuição das frações areia, silte e argila em três profundidades distintas ao longo da transeção. Nota-se que nas 3 profundidades estudadas em toda a transeção há predominância das frações argila e silte.

Argila, silte e areia variaram respectivamente de 37 a 87%, 13 a 58% e 1 a 9% dentro da transeção. Conforme a ilustração da Figura 8, nota-se a homogeneidade das frações nas diferentes profundidades coletadas.

Figura 8 – Classificação textural de todos os pontos amostrados na transeção em suas respectivas profundidades. Nota-se a maior quantidade de silte nas amostras de 60-80 cm e de argila nas de 0-20 e 30-50 cm

Na maior parte da transeção o teor médio da argila é maior nas camadas superficiais (0-20 e 30-50 cm) enquanto que o teor de silte é maior nas camadas de 60-80 cm. Isto pode estar indicando uma mudança do regime de sedimentação no manguezal, com uma menor energia de transporte nas deposições dos sedimentos nas camadas mais recentes (Figura 8). Observa-se que o ponto P13 é o mais argiloso indicando que esse ponto pode ter sido uma zona de acúmulo no passado e não o é na atualidade pois não é uma depressão topográfica. Da mesma forma o P19 é o mais argiloso na profundidade 0-20 cm sendo um ponto de acúmulo atual o que não significa ter sido no passado.

As maiores porcentagens da fração areia foram encontradas em superfície. Com o afastamento do rio há um decréscimo da fração areia na transeção, mostrando que o fluxo e refluxo da maré transporta maiores quantidades de partículas grosseiras até aproximadamente 100 m do rio sendo que, a partir desse ponto o transporte é menor.

Conforme relatado por Ferreira (2002) a ação de processos erosivos instalados nas encostas próximas ao rio Crumahú, nos últimos 3 séculos, podem ser os responsáveis pelo aumento da porcentagem de areia em superfície, devido a retirada da vegetação para exploração agrícola com plantações de cana-de-açúcar, e posteriormente banana. Outra fonte de areia a ser considerada é o particulado grosseiro acumulado nos canais de esgotos e águas pluviais do bairro Morrinhos. Esta areia poderia ter sido removida nos eventos de chuvas intensas dos canais e posteriormente depositada no mangue.

O ponto P27 está localizado no limite com a restinga numa zona de acúmulo e mesmo assim é o ponto que possui a menor porcentagem da fração areia, inclusive em superfície. Demonstrando que a restinga não proporciona um acréscimo da fração areia dentro da transeção.

O fracionamento da areia mostrou que as frações dominantes foram areia fina (AF) e muito fina (AMF), sendo mínima a porcentagem de areia média

(AM), grossa (AG) e muito grossa (AMG) (Figura 10). Segundo Prada-Gamero (2001) perfis de solos de mangue apresentam uma proporção mínima de partículas grosseiras quando comparadas ao restante das partículas que compõem estas amostras.

Na figura 10 é nítido o decréscimo gradativo das partículas grosseiras no sentido canal-restinga.

Os dados da distribuição granulométrica encontrados sugerem que a topografia no manguezal é dinâmica. Pontos de acúmulo atuais podem ter sido pontos de elevações antigas ou vice-versa. A dinâmica pode ter influência da vegetação no revolvimento de solo (exposição de raízes) e etc., aliado ao transporte de partículas pelo fluxo da maré que remove as partículas em suspensão. Essas suposições são geradas por se tratar de um solo de ambiente diferenciado, o qual permanece inundado a maior parte do tempo tendo poucos estudos sobre seu comportamento.

Figura 9 – Distribuição das frações argila, silte e areia dentro da tranção

Figura 10 – Distribuição da areia fracionada dentro da transeção: (AMF) areia muito fina, (AF) areia fina, (AM) areia média, (AG) areia grossa e (AMG) areia muito grossa

4.3 Características químicas e físico-químicas na transeção

Cátions trocáveis, P e Al

Os teores dos cátions trocáveis e suas proporções relativas entre Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ são variáveis ao longo da transeção (Tabela 2).

De acordo com a Tabela 2 verifica-se que na margem do rio a tendência é $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$ que vai mudando para $\text{Na} = \text{Ca} = \text{Mg} > \text{K}$, passando a $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$ e finalizando com $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{K}$. Estes valores são contrários aqueles observados por Ferreira (2002) em que o cátion Ca^{2+} apresentou valores maiores que os de Mg^{2+} e K^+ , e por Prada-Gamero (2001) que observou a seguinte ordem dos elementos $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{K}$.

Verifica-se que na zona mais próxima ao canal do rio Crumahú, os valores de Na^+ são mais elevados, passando gradativamente a valores menores na direção da restinga. Essa diminuição do Na^+ pode ser devida aos fluxos de água doce advindos da restinga.

As fontes de Mg e K, assim como de Ca nesses solos se relacionam tanto com o aporte marinho-fluvial como com a mineralogia do Complexo Piaçagüera. As micas primárias (biotita e muscovita) são fontes de K. Para o Mg são as biotitas (Ferreira, 2002). Há uma contribuição dos crustáceos nos valores de Ca.

A fonte de P também estar relacionada ao aporte marinho-fluvial e a mineralogia do Complexo Piaçagüera. O P trocável apresentou valores maiores em superfície com elevado decréscimo em profundidade, comportando-se da mesma forma em toda transeção.

Os solos de mangue são solos diferenciados dos solos normalmente agricultáveis. Percebe-se essa diferença ao se comparar valores médios de alguns cátions trocáveis desses solos com as tabelas que existem na literatura. Na maioria dos casos os solos de mangue ultrapassam os limites encontrados.

Tabela 2. Resultados da análise química

Pontos	Prof. (cm)	pH campo	pH H ₂ O	pH KCl	pH CaCl ₂	P mg kg ⁻¹	Na	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	CTCe	V %	m
							mmol _c kg ⁻¹										
P11	0-20	6,7	4,8	4,2	4,5	37	150	14,8	145	140	6	200	450	650	306	69	1
	30-50	6,5	5,1	4,4	4,8	25	260	12,6	106	54	5	166	433	599	178	72	1
	60-80	6,62	4,9	4,3	4,7	16	154	14,6	109	55	6	163	333	496	185	67	2
P12	0-20	6,73	4,6	4	4,3	31	124	13,4	175	155	6	173	467	640	349	73	1
	30-50	6,58	4,9	4,3	4,6	25	140	15,8	140	140	5	162	436	598	301	73	1
	60-80	6,56	4,6	4,1	4,5	15	160	18,4	130	150	8	183	458	641	306	71	2
P13	0-20	6,56	4,7	4,1	4,4	79	134	15,6	175	155	8	157	480	637	354	75	2
	30-50	6,7	5,2	4,7	5	24	148	13,2	150	160	4	132	471	603	327	78	1
	60-80	6,82	5,4	4,8	5,1	18	156	15	145	150	3	115	466	581	313	80	1
P14	0-20	6,38	4,7	4,1	4,5	93	140	16	205	175	7	167	536	703	403	76	1
	30-50	6,43	4,3	3,8	4	70	110	13,8	210	155	16	209	489	698	395	70	3
	60-80	6,55	5,1	4,5	4,9	7	140	15,5	150	160	3	129	466	595	329	78	1
P15	0-20	6,38	5	4,4	4,7	54	134	16,9	220	195	4	132	566	698	436	81	1
	30-50	6,32	4,8	4,3	4,6	13	146	14,9	165	170	6	145	496	641	356	77	1
	60-80	6,42	4,2	3,7	3,9	11	144	14,4	190	155	16	209	503	712	375	71	3
P16	0-20	6,23	5,9	5,1	5,6	115	140	16,7	275	225	2	87	657	744	519	88	0
	30-50	6,23	4,7	4,1	4,4	10	130	13,5	165	160	6	159	469	628	345	75	1
	60-80	6,3	4,6	4,1	4,5	6	140	13,4	155	155	8	163	463	626	331	74	2
P17	0-20	6,29	5,9	5	5,5	65	120	12,4	205	195	3	103	532	635	415	84	1
	30-50	6,28	4,9	4,3	4,6	14	130	12,5	140	150	5	160	433	593	308	73	1
	60-80	6,13	4,8	4,2	4,5	15	110	12,1	140	150	7	147	412	559	309	74	2
P18	0-20	6,53	6,1	5	5,5	91	120	14,7	255	215	3	99	605	704	488	86	0
	30-50	6,24	5,1	4,5	4,8	11	112	11,8	160	165	4	142	449	591	341	76	1
	60-80	6,67	4,7	4,2	4,5	9	128	12,7	140	145	6	167	426	593	304	72	1
P19	0-20	6,26	5,7	4,9	5,3	83	124	15,1	200	195	2	130	534	664	412	80	0
	30-50	6,1	5	4,4	4,8	14	114	13,1	195	190	4	140	512	652	402	79	1
	60-80	6,14	4,2	3,7	3,9	5	92	10,2	160	160	19	208	422	630	349	67	4
P20	0-20	6,18	5,5	4,8	5,1	61	126	13,4	200	160	5	147	499	646	378	77	1
	30-50	6,42	5	4,4	4,7	44	116	13,1	215	195	5	140	539	679	428	79	1
	30-50	6,41	5,4	5,2	5,3	10	106	8,1	95	291	3	122	640	762	397	84	0

Tabela 2. Resultados da análise química

Pontos	Prof. (cm)	pH campo	pH H ₂ O	pH KCl	pH CaCl ₂	P mg kg ⁻¹	Na	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	CTCe	V %	m
							mmol _c kg ⁻¹										
P21	0-20	6,25	4,5	3,9	4,2	53	120	12,6	175	175	9	191	483	674	372	72	2
	30-50	6,12	4,9	4,3	4,6	27	120	12,9	165	170	6	158	468	626	354	75	1
	60-80	6,26	4,7	4,1	4,5	15	132	11,1	120	130	7	162	393	555	268	71	2
P22	0-20	6,28	5	4,4	4,7	31	124	11,3	135	140	5	139	410	549	291	75	1
	30-50	6,35	4,4	3,9	4,2	72	140	13,1	190	180	12	239	523	762	395	69	2
	60-80	6,3	5	4,4	4,7	22	136	10,4	135	140	5	146	421	567	290	74	1
P23	0-20	6,4	5,2	5	5,1	67	182	13,3	118	295	4	144	608	752	430	81	1
	30-50	6,24	5,3	5	5,2	13	112	11,1	148	436	3	124	707	831	598	85	0
	60-80	6,32	4,9	4,7	4,9	6	107	11,1	72	282	4	153	572	725	369	79	1
P24	0-20	6,09	5,2	5	5,1	5	109	14	133	281	4	119	637	756	432	84	1
	30-50	6,41	5,4	5,2	5,3	10	106	8,1	95	291	3	122	640	762	397	84	0
	60-80	6,33	5,2	5,1	5,2	2	120	8,8	44	165	3	136	503	639	221	79	1
P25	0-20	6,65	5,1	4,9	5	26	98	14	106	185	3	151	403	554	308	73	1
	30-50	6,67	4,7	4,5	4,7	19	145	13,3	109	286	5	166	553	719	413	77	1
	60-80	6,67	5,3	5,1	5,3	13	154	11,1	67	167	4	146	399	545	249	73	1
P26	0-20	6,74	5,5	5,3	5,4	15	111	7,4	48	129	3	128	295	423	187	70	1
	30-50	6,61	5,5	5,3	5,4	11	100	8,8	38	152	3	106	348	454	202	77	1
	60-80	6,65	5,7	5,3	5,6	11	90	8,1	36	119	3	122	439	561	166	78	1
P27	0-20	6,87	4,1	3,6	3,9	36	100	10,2	110	120	16	172	340	512	256	66	4
	30-50	6,92	4,3	3,8	4,1	21	104	8,9	95	53	10	143	261	404	167	65	4
	60-80	6,87	4,1	3,7	3,9	18	80	9,2	77	53	19	111	219	330	158	66	7

Com relação ao K^+ e ao Na^+ a variação que existe entre as profundidades parece ser mínima, mantendo-se assim um comportamento semelhante por toda a transeção em todas as profundidades (Figura 11).

Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis se comportam de forma semelhante dentro do perfil, houve um decréscimo nas concentrações desses cátions em profundidade. O Al trocável mostrou um incremento na sua concentração em profundidade, se comportando de forma contrária aos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} (Figura 11). Esse incremento do Al na profundidade 60-80 cm em relação as camadas mais superficiais pode estar relacionado ao decréscimo dos valores de pH nessa mesma profundidade.

Já o P teve um decréscimo muito maior em profundidade em relação aos demais íons, podendo realmente estar correlacionado com a matéria orgânica que teve uma queda em profundidade, confirmando o que foi relatado por Boto & Wellington (1984): os principais reservatórios de P são a matéria orgânica e a ligação com sais e óxidos (Fe e Al). Além disso o descarte do esgoto no rio estar possivelmente contribuindo com o aumento em superfície da concentração do P (Figura 11).

Figura 11 – Distribuição dos cátions trocáveis, alumínio trocável e fósforo nas 3 profundidades analisadas

Potencial redox (Eh) e condutividade elétrica (CE)

O potencial redox (Eh) é um dos atributos físico-químicos de maior importância para caracterização de solos inundados, o qual mostra a tendência de um solo doar ou receber elétrons (Ponnamperuma, 1972). As medidas de campo feitas com o aparelho portátil Mettler Toledo MP 120 não foram aproveitadas pela incoerência dos resultados. Porém em trabalhos posteriores foi feita a medida do Eh com o aparelho Solomat 2000 nas profundidades de 0-5, 20-25 e 50-70 cm obtendo-se os seguintes resultados -120, -182 e -170 mV. Assim os valores de Eh e pH do solo em estudo estão evidenciando um ambiente de condições anaeróbicas de solos hidromórficos, de acordo com USDA (Estados Unidos, 1998). Segundo Baas Becking & Moore, citado por Otero (2000) nesta faixa de Eh pode estar ocorrendo a redução do sulfato, a qual ocorre numa faixa de 110 a - 250 mV, bem como com pH na faixa de 4,2 a 10.

A condutividade elétrica é elevada, indicando uma salinidade que decorre da contribuição da água do mar (Figura 12).

Figura 12 - Valores de CE do extrato de saturação nas três profundidades usadas, dentro da transeção

pH campo e pH extrato de saturação

Em toda a transeção os valores de pH de campo não tiveram muita variação, ao passo que o pH em água e o pH do extrato de saturação (extraído da pasta saturada), mostraram uma queda maior no ponto próximo a restinga em todas as profundidades. Solos em condições anaeróbicas possuem pH na faixa de 6,7 a 7,2 (Ponnamperuma, 1972). De acordo com a Figura 13 observa-se o pH de campo na faixa que caracteriza um solo de ambientes anaeróbicos.

Com a oxidação na manipulação da amostra o meio se torna mais ácido. O decréscimo do pH em todas as amostras relativo ao pH de campo (Figura 13) é devido a oxidação dos sulfetos de Fe, presumidamente FeS_2 , que tem como produto final o ácido sulfúrico, conforme as seguintes reações:

Oxidação da pirita:

Oxidação de sulfetos de Fe pouco estáveis:

Oxidação do enxofre elementar:

Esta oxidação segundo os resultados encontrados é superior na camada inferior. Esta idéia, se confirma no incremento do conteúdo de SO_4^{--} nessa mesma camada. Assim possivelmente estar ocorrendo uma troca do Ca^{2+} e Mg^{2+} pelo Al em quantidades maiores a 60-80 cm em relação as demais profundidades. A troca ocorre preferencialmente pelo Ca^{2+} e Mg^{2+} por serem bivalentes em comparação ao K^+ e Na^+ que são monovalentes. Sendo uma atração seletiva, além disso tanto o Ca^{2+} como o Mg^{2+} são os cátions mais importantes na neutralização do Al.

Figura 13 – Gráficos de pH dentro da transeção: pH do extrato de saturação, pH água e pH determinado no campo, em respectivas profundidades

Cloretos

Foram encontradas no extrato de saturação muitas espécies de cátions solúveis formadas com o Cl^- , estando as principais espécies destacadas na Tabela 3. As espécies de Cl^- tiveram um comportamento semelhante em todos pontos e profundidades apesar das concentrações de sulfato terem sido elevadas, é nítida a predominância dos cloreto em relação ao sulfato. Em todas as amostras onde apareceram espécies formadas com cloreto suas porcentagens foram maiores comparadas as formadas com sulfato. Analisando a água do mar verifica-se que a predominância é da formação de espécies com sulfato, entre as principais formas de S (Hill, 1963). Na Figura 16 pode-se observar que o comportamento do cloreto parece ser o mesmo em todas as profundidades. Foi encontrada nas amostras uma média de aproximadamente 38 g L^{-1} de cloretos, enquanto que a água do mar possui uma média de 19 g L^{-1} (Hill, 1963).

Tabela 3. Concentrações e espécies principais dos sais solúveis presentes nos oceanos. E as principais espécies encontradas no extrato de saturação

Elementos	Concentrações Médias mg L^{-1} (HILL, 1963)	Espécies principais Hill (1963)	Espécies principais encontradas no Extrato
S	885	SO_4^{2-}	SO_4^{2-} , NaSO_4^- , $\text{MgSO}_4(\text{aq})$
Cl	19000	Cl^-	Cl^- , $\text{NaCl}(\text{aq})$, MgCl^-
C	28	HCO_3^- , H_2CO_3^* , CO_3^{2-}	$\text{H}_2\text{CO}_3^*(\text{aq})$, HCO_3^-
Na	10950	Na^+	Na^+ , NaSO_4^- , $\text{NaCl}(\text{aq})$
Mg	1350	Mg^{+2}	$\text{MgSO}_4(\text{aq})$, MgCl^- , Mg^{+2}
K	380	K^+	K^+ , $\text{KCl}(\text{aq})$
Ca	400	Ca^{+2} , CaSO_4	CaSO_4 , CaCl^- , Ca^{+2}

Sulfatos

De acordo com a bibliografia sobre esse solos (Otero, 2000) o que se encontra nas profundidades de 0-20 e 30-50 cm são sulfetos lábeis, os quais são oxidados mais facilmente. A 60-80 cm se encontraria a pirita, forma cristalina, a qual é mais difícil de se oxidar. Porém nessa área em estudo ocorreu o contrário pois a profundidade que mais teve oxidação foi a de 60-80 cm quando comparada às profundidades de 0-20 e 30-50 cm (Figuras 14 e 15). O que mostra a incerteza a respeito do que realmente pode estar ocorrendo em solos sujeitos a essas condições geoquímicas.

Realmente existe uma correlação entre o pH do extrato de saturação e a oxidação. É visível a diminuição do pH do extrato de saturação (acidificação) na profundidade de 60-80 cm e um aumento de sulfatos. Comportamento observado tanto para o pH do extrato de saturação como para o sulfato. Há evidências de que quanto maior a oxidação maior será a concentração de sulfatos.

Figura 14 – Distribuição do sulfato dentro da transeção em sua respectivas profundidades

Figura 15 – Distribuição do pH campo, pH extrato de saturação e sulfato nas respectivas profundidades

Cátions solúveis

Os cátions solúveis Na^+ e K^+ possuem o mesmo comportamento nas profundidades ao longo da transeção. Já o Mg^{2+} e o Ca^{2+} mostraram diferença. Tanto o Ca^{2+} como o Mg^{2+} tiveram um aumento em suas concentrações na pasta de saturação. Possivelmente esse aumento estar ocorrendo devido a passagem dos cátions trocáveis que estavam no complexo de troca (Ca e Mg) para a solução do solo (cátions solúveis) dando lugar ao Al trocável (Figura 16), além disso existe a influência do aporte marinho que aumenta as concentrações desses elementos. Em toda a transeção houve um decréscimo da condutividade no sentido canal-restinga, evidenciando a maior influência da maré no transporte de sais solúveis nas proximidades do canal, ao passo que próximo à restinga a influência começa a ser dos fluxos de água doce. Nota-se em superfície valores menores do que em profundidade em toda transeção, podendo ser devido a ocorrência de chuvas na época das coletas, o que proporcionou uma diluição superficial. As concentrações dos cátions solúveis apresentaram o mesmo comportamento da condutividade elétrica, o que comprova a queda na distribuição dos sais solúveis no sentido da restinga. Com relação as diferentes profundidades a variação foi mínima.

Figura 16 – Distribuição dos cátions solúveis e cloretos nas suas respectivas profundidades

4.4 Mineralogia dos solos na transeção

4.4.1 Fração argila

Conforme mostra as Figuras 17, 18, 19 e 20 a fração argila é composta por mica (MI), caulinita (KK) e (SM) esmectita. O grupo das micas pode ser representado por glauconita (Amorosi, 1997). Os minerais determinados foram semelhantes aos encontrados por Ferreira (2002).

A composição mineralógica ao longo da transeção é bastante semelhante, o que estar relacionado à homogeneidade nas condições de estabilidade e formação constatado no ambiente em estudo.

A caulinita com tratamento está representada nos picos em 7 e 3,5 Å. Nota-se que com o tratamento de K550°C ocorre o desaparecimento do pico da caulinita restando as micas.

As micas e a caulinita estão distribuídas em todos os quatro perfis analisados, indicando assim um ambiente sob condições semelhantes.

Como o ambiente em estudo é predominantemente alagado fica inviável a hipótese de que ocorram perdas importantes de sílica e bases pelo intemperismo hidrolítico. Acreditado-se que a principal fonte da caulinita é alóctone, ou seja, as partículas finas em suspensão são trazidas pela maré e rio (Rabenhorst & Fanning, 1989) sendo eliminada a possibilidade de formação desses minerais nesses tipo de ambiente. Em todos os perfis estudados nota-se a maior ocorrência de caulinita em relação aos outros minerais. Gomes (2002) relata que a sedimentação parece ser a explicação para a presença da caulinita, que se distribui em todos os solos nesses ambientes.

Conforme Ferreira (2002) discute para os solos do rio Crumahú, parte das esmectitas é neoformada e a outra pode estar sendo trazida pelo sistema hídrico atuante que são rios e marés (Kelly & Webb, 1999; Harris & Whiting, 2000).

Figura 17 – Difractogramas do ponto P11, fração argila (MI) mica, (KK) caulinita e (SM) esmectita, com seus respectivos tratamentos. 0-20 cm (a), 30-50 cm (b) e 60-80 cm (c)

Figura 18 – Difractogramas do ponto P15, fração argila (MI) mica, (KK) caulinita e (SM) esmectita, com seus respectivos tratamentos. 0-20 cm (a), 30-50 cm (b) e 60-80 cm (c)

Figura 19 – Difratomogramas do ponto P20, fração argila (MI) mica, (KK) caulinita, (SM) esmectita e (J) jarosita com seus respectivos tratamentos. 0-20 cm (a), 30-50 cm (b) e 60-80 cm (c)

Figura 20 – Difrátogramas do ponto P27, fração argila (MI) mica, (KK) caulinita e (SM) esmectita, com seus respectivos tratamentos. 0-20 cm (a), 30-50 cm (b) e 60-80 cm (c)

4.4.2 Fração silte e areia

De acordo com a Figura 21 (fração silte) e Figura 22 (fração areia), observa-se nos quatro perfis em estudo a presença de: (Ml) micas, (Qz) quartzo e (Or) ortoclásio. Tanto a fração silte como a fração areia não mostraram variação entre os perfis e nem entre as profundidades, semelhante ao comportamento da fração argila.

A mica (muscovita) e o ortoclásio (feldspato potássico) são provenientes da geologia local que é da Serra do Mar, cuja formação é de rochas graníticas e gnaíssicas, onde a presença desses dois minerais é normal (Ferreira, 2002).

O quartzo tem maior cristalinidade tendo-se muitas vezes picos muito agudos ("sharp").

Figura 21 – Difratoograma da fração silte, (MI) mica, (Qz) quartzo e (Or) ortoclásio

Figura 22 – Difratoograma da fração areia (MI) mica, (Qz) quartzo e (Or) ortoclásio

4.5 Considerações finais

4.5.1 Manuseio das amostras

É de grande relevância lembrar que os resultados obtidos foram de amostras secas, as quais sofreram oxidação induzida. Assim esses resultados não mostram a realidade do ambiente estudado (reduzido). É desejável o uso de técnicas que minimizem o problema, como a liofilização ou trabalhar com amostras em atmosfera inerte (Argônio, Nitrogênio, p.e.). Porém essas técnicas são mais trabalhosas e caras.

Como esses tipos de solos apresentam altos conteúdos de cátions solúveis, parece ser menos relevante o estudo do complexo de troca, sendo de maior interesse o estudo dos demais atributos físico-químicos. No entanto, os sistemas de classificação de solos como o SIBCS (EMBRAPA, 1999), utilizam valores como a atividade de argila, que são inferidos pelo valor de CTC.

A análise físico-química deve ser feita com a água intersticial, obtida através de sua extração, como por exemplo pela centrifugação da amostra que chega do campo, minimizando assim a oxidação da amostra. A análise granulométrica pode ser realizada com amostras secas, pois não há interferência nas determinações das frações do solo. A mineralogia com amostras secas pode causar o desaparecimento da pirita devido à oxidação induzida.

4.6 Distribuição do esgoto doméstico na transeção

A Figura 23 mostra os picos dos esteróis do padrão, onde o eixo Y é a abundância e o eixo X o tempo de saída de cada esterol. No cromatograma do padrão é visível a ausência de outros picos por ser uma amostra praticamente quase pura. Os cromatogramas de todos os quatro perfis estudados, dentro da transeção, em suas distintas profundidades com seus respectivos picos estão representados nas Figuras 24, 25, 26 e 27.

Figura 23 – Cromatograma do padrão usado

Brown et al. (1984) e Pierce et al. (1984) relatam que concentrações de coprostanol menores que 0,1 µg/g podem ser atribuídas a contaminação por esgoto como observado na Tabela 4 nos pontos P11, P15 e P27 nas profundidades 0-20 e 30-50 cm bem como o P15 30-50 cm.

Verifica-se a existência de pontos de contaminação dentro da transeção de acordo com Mudge & Seguel (2001) onde a relação coprostanol/colesterol é superior a 0,2 (Tabela 5).

Os pontos mais afetados com a descarga do esgoto doméstico dentro da transeção foram o P11 localizado na margem do rio e o P27 localizado próximo a restinga. A profundidade mais afetada com a contaminação em toda a transeção foi a de 30-50 cm, ao contrário do resultado encontrado por Seguel et al. (2001), que evidencia a maior concentração de coprostanol nos primeiros 10 cm. Esses resultados foram analisados pela relação coprostanol/colesterol (Tabela 4). O colesterol é comum em sedimentos marinhos naturais por ser proveniente de algas e organismos fitoplanctônicos, também podem ser encontrados naturalmente o coprostanol e colestanol devido a via de transformação diagenética anaeróbica de colesterol (Gaskell e Englinton, 1975; Nishimura e Koyama, 1977; Nishimura, 1982; Tayler et al., 1981).

Ao analisarmos a relação coprostanol/colestanol não se tem índice para diagnosticar a área como poluída pois os valores não estão dentro da faixa de 0,7 e 1,0, mas também não está incluída em áreas primitivas pois os valores estão acima 0,3 (Tabela 5).

Na relação 5 β -coprostanona/5 α -coprostanona+5 α -coprostanona apenas o P11 30-50 mostrou-se contaminado por ser o ponto mais crítico dentro da transeção, ponto este que recebe a maior influência da contaminação por estar localizado as margens do rio (Tabela 5)

E finalmente para a relação coprostanol/coprostanol+colestanol todos os pontos mostraram contaminação por esgoto de acordo com a Tabela 5.

Em todos os perfis na profundidade de 60-80 cm não foi detectada contaminação por nenhum tipo de relação analisada. O ponto P11 teve os maiores índices de contaminação em todas as relações observadas. O fato da profundidade 30-50 cm ser mais contaminada pode estar relacionada com o revolvimento do solo pela fauna existente, o que não ocorre de 60-80 cm.

Temos a confirmação da contaminação por toda a transeção quando as demais relações são interpretadas.

O esterol β -sitosterol é originado de plantas terrestres e sua presença em sedimentos indica a contribuição terrígena para o ambiente marinho, mas nos

esgotos também são observados por ser um dos principais esteróis dos óleos vegetais de uso doméstico (Quéméneur e Marty, 1994). Na Tabela 4 pode ser verificado altas concentrações de β -sitosterol.

A presença do epicoprostanol pode ser indício de um esgoto urbano que foi tratado, devido a formação desse esterol durante o tratamento de esgoto. Somente traços desse composto são encontrados nos esgotos sem tratamento (McCalley et al. 1981) como verificado na área em estudo, onde houve uma concentração mínima de epicoprostanol por toda a transeção (Tabela 4)

Em praticamente todas relações avaliadas o ponto P27 mostrou maior índice de contaminação em comparação aos pontos P15 e P20 intermediários dentro da transeção. Possivelmente a maré está transportando o material até o final da transeção onde ocorre o seu posterior acúmulo (Tabela 5).

Tabela 4. Resultado das concentrações de todos os esteróis, em ng/mg, encontrados nos quatro pontos de amostragem, ao longo da transeção, nas suas respectivas profundidades em cm (0-20, 30-50 e 60-80)

Esteróis	P11			P15			P20			P27		
	0-20	30-50	60-80	0-20	30-50	60-80	0-20	30-50	60-80	0-20	30-50	60-80
Coprostanol	0,05	0,62	n.d.	0,04	0,08	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	0,22	0,04	n.d.
Epicoprostanol	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Colesterol	0,04	0,25	0,03	0,26	0,20	0,03	n.d.	0,08	0,04	0,51	0,10	n.d.
Colestanol	0,04	0,20	0,03	0,07	0,10	n.d.	n.d.	0,10	0,03	0,47	0,11	n.d.
5â-coprostanol	0,04	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.
Estigmasterol	1,30	1,31	0,72	1,0	1,50	1,05	0,05	5,2	1,1	3,02	1,42	0,44
5â-coprostanona	n.d.	0,05	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	0,05	0,05	0,05	0,08	n.d.	n.d.
â-sitosterol	3,20	4,00	3,13	3,13	5,45	2,41	0,1	8,5	2,7	12,27	4,04	0,08

n.d. – não detectado

Tabela 5. Resultado dos cálculos das diferentes relações usadas por diversos autores para confirmação da contaminação fecal

Concentrações dos Esteróis (ng/ng)								
I	II	III	IV	V	II / I	II / II + III	IV / IV + V	II / I + II
					Mudge & Seguel (2001)	Grimalt et al. (1990)		Writer et al. (1995)
0,04	0,05	0,04	0,04	n.d.	1,25	0,56	n.d.	0,56
0,25	0,62	0,2	0,12	0,05	2,48	0,76	0,71	0,71
0,03	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0,26	0,04	0,07	n.d.	0,04	0,15	0,36	n.d.	0,13
0,2	0,08	0,1	n.d.	n.d.	0,4	0,44	n.d.	0,29
0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,05	n.d.	n.d.	0,29	n.d.
0,08	0,04	0,1	n.d.	0,05	0,5	0,29	n.d.	0,33
0,04	n.d.	0,03	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0,51	0,22	0,47	0,04	0,08	0,43	0,32	0,33	0,30
0,1	0,04	0,11	n.d.	n.d.	0,4	0,27	n.d.	0,29
n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

I – Colesterol

II – Coprostanol

III – Colestanol

IV - 5â-coprostanona

V - 5á-coprostanona

Figura 24 – Cromatogramas do P11: (a) 0-20 cm, (b) 30-50 cm e (c) 60-80 cm

Figura 25 – Cromatogramas do P15: (a) 0-20 cm, (b) 30-50 cm e (c) 60-80 cm

Figura 26 – Cromatogramas do P20: (a) 0-20 cm, (b) 30-50 cm e (c) 60-80 cm

Figura 27 – Cromatogramas do P27: (a) 0-20 cm, (b) 30-50 cm e (c) 60-80 cm

5 CONCLUSÕES

- Os dados granulométricos sugerem uma mudança no regime de sedimentação recente.
- A distribuição das frações de areia, é influenciada pela movimentação da maré dentro da transeção. As frações encontradas em maiores porcentagens foram de areia fina e muito fina.
- Os sais solúveis estão presentes em elevadas quantidades, sendo entre os cátions o Na o mais abundante e entre os ânions os cloretos e os sulfatos.
- A mineralogia do solo estudado é composta por caulinita, esmectita, quartzo, mica, ortoclásio.
- O secamento das amostras induziu uma oxidação que proporcionou decréscimo no pH, aumento na concentração de sulfatos e liberação de Al trocável.
- As camadas de 30-50 cm foram as mais contaminadas e na camada de 60-80 cm não foi detectada a contaminação em nenhum ponto da transeção. Há uma zona de acúmulo de poluentes ao final da transeção.
- Fica clara a contaminação da área pelo esgoto doméstico, que é alta na margem do rio e decresce ao longo da transeção, podendo colocar em risco o ecossistema e a saúde da população adjacente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACIESP. **Glossário de ecologia**. 2 ed. São Paulo, 1997.352p. (Publicação ACIESP, 103).
- ALLISON, J.D.; BROWN, D.S. & NOVO-GRADAC, K.J. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental system: version 3.0 user's manual. Athens, Environmental Research Laboratory, 1991. 106p. (EPA/600/3-91/021).
- AMOROSI, A. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research. **Sedimentary Geology**, v.109, p.135-153, 1997.
- AQUINO, M.C.A importância biológica do mangue. **Apicultura no Brasil**, v.8, p.8, 1987.
- BOTO, K.G.; WELLINGTON, J.T. Soil characteristics and nutrient status in a northern australian mangrove forest. **Estuaries**, v.7, p.61-69, 1984.
- BROWN, R.C.; WADE, T.L. Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall. **Water Research**. v.18, p.621-632, 1984.
- CAMARGO, QC.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Método de análise química, mineralógica e física de solos Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1986. 94p. (IAC. Boletim Técnico, 106).
- CARMO, T.M.S. Os Manguezais ao Norte da Baía de Vitória, Espírito Santo. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 1., Cananéia, 1987. **Síntese de conhecimentos**. São Paulo: ACIESP, 1987, v.1, p.173-194.

- CARMO, T.M.S.do; MELO, R.M.S.; OLIVEIRA, A.R.de; AKAHORI, L.; ALMEIDA, R.de; LOVAT, T.J.C. **Conhecendo o manguezal:** material didático. Vitória: Editora Fundação Ceciliano Abel de Almeida, 1994, 25p.
- CARREIRA, R.; WAGENER,A.L.R.; FILEMAN, T.; READMAN, J.W. Distribuição de Coprostanol (5â(H)-Colestan-3â-OL) em Sedimentos Superficiais da Baía de Guanabara: Indicador da Poluição Recente por Esgotos Domésticos. **Química Nova**, v 24, n 1, p.37-42, 2001.
- CLARK, M.W. Management implications of metal transfer pathwys from a refyse tip to mangrove sediments. **The Science of Total Environment**, v.222, p.17-34, 1998.
- COLOMBO, J.C.; SILVERBERG, N.; GEARING, J.N. Lipid biogeochemistry in the Laurentian Trough: I – fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons in rapidly settling particles. **Organic Geochemistry**, v.25, p.211-225. 1996.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Diagnóstico da situação ambiental da Costa Brasileira:** relatório final. São Paulo, 1987. 304p.
- CORRÊA, M.P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas.** Rio de Janeiro, 1984. v.5, 687p.
- DIEGUES, A.C.S. **Ecologia humana e planejamento em áreas costeiras.** 2.ed. São Paulo: USP, Núcleo de Apoio à Pesquisa sobre Populações Humanas em Áreas Úmidas Brasileiras, 2001. 225p.
- DUTKA, B.J.; CHAU, A.S.Y., COBURN, J. Relationship between bacterial indicators of water pollution and fecal steris. **Water Research**, v.8, p.1047-1055, 1974.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Procedimentos normativos de levantamentos de pedológicos.** Brasília, 1995. 101p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo.** 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 221p.

- ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Soil Survey Division. Soil Conservation Service. National Soil Center. **Soil survey laboratory information**. Lincoln: USDA, 1996. 716p. (Soil Survey Investigations Report, 42).
- ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Soil Survey Division. Soil Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil taxonomy**: a basic system of soil classification for marking and interpreting soil surveys. 2.ed. Washington, 1999. 869p. (Agriculture Handbook, 436).
- FANNING, D.S.; RABENHORST, M.C.; MAY, L.; WAGNER, D.P. Oxidation state of iron in glauconite from oxidized and reduced zones of soil-geologic columns. **Clay and Clay Minerals**, v.37, n.1, p.59-64, 1989b.
- FERNANDES, J.A.; PERIA, L.C.S. Características do ambiente. In: SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (Ed.). **Manguezal**: ecossistema entre a terra e o mar. São Paulo: Caribben Ecological Research, 1995. cap.3, p.13-15.
- FERREIRA, T.O. Solos de Mangue do Rio Crumahú (Guarujá-SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico. Piracicaba, 2002. 113p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
- GASKELL, S.J.; ENGLINTON, G. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment. **Nature**, v.254, p.209-211. 1975.
- GOMES, F.H. Caracterização de solos de manguezais e de restinga no município de Ilhéus-Bahia. Viçosa, 2002. 96p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
- GRIMALT, J.O.; FERNANDEZ, P.; BAYONA, J.M.; ALBAIGES, J. Assessment of faecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science and Technology**, v.24, p.357-363, 1990.
- HARRIS, L.C.; WHITING, B.M. Sequence-stratigraphic significance of Miocene to Pliocene glauconite-rich, on- and offshore of the US mid-atlantic margin. **Sedimentary Geology**, v.134, p.129-147, 2000.

- HILL, M.N. The Sea. Ideas and observations on progress in the study of the seas. The composition of Sea-Water. Comparative and descriptive oceanography. **Interscience Publishers**, New York, v.2, 554p. 1963.
- HILLIER, S. Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays. In: VELDE, B. (Ed.). **Origin and mineralogy of clays: clays and de environment**. Berlin: Springer, 1995. cap.4, p.162-214.
- JACKSON, M.L. (Ed.). **Soil chemical analysis: a advanced course**. Madison: Chapman & Hall, 1969. 894p.
- KELLY, J.C.; WEBB, J.A. The genesis of glaucony in the Oligo-Miocene Torquay group, southeastern Austria: petrographic and geochemical evidence. **Sedimentary Geology**. v. 125, p.99-114, 1999.
- KUTNER, A. **Baixada Santista: mapa geológico**. São Paulo: EDUSP; Laboratório de Hidráulica,. Escala 1:1000. 1964
- LACERDA, L.D. Manguezais: florestas de beira-mar. **Ciência Hoje**, v.3, n.13, p.63-70, jun/ago 1984.
- LAMBARELLI, C.C.; MOURA, D.O.; LOPES, C.F.; RODRIGUES, F.O.; MILANELLI, J.C.C.; VINCENT, R.C. **Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo**, São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente; CETESB, 1998. 108p.
- LEITE, P.F. As diferentes unidades fitoecológicas da região sul do Brasil – proposta de classificação, Curitiba, 1994. 160p., Dissertação (Mestrado) – Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná.
- LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley, 1979. 439 p.
- MACEDO, L.A.A. de; ROCHA, A.A. Lançamento de esgotos em manguezais. Considerações sobre aspectos ecológico-sanitários na Ilha de São Luís, MA. **Revista DAE**, v.45, n.140, p.67-72, 1985.
- MAGALHÃES, A.F. Métodos de análises de água para irrigação. Recife. Universidade Rural de Pernambuco. 1982. 185p.
- MARIUS, C.; LUCAS, J. Holocene mangrove swamps of West Africa: sedimentology and soils. **Journal of African Earth Science**, v.12, p.41-54, 1991.

- MARTINS, C.C. Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. São Paulo, 2001. 116p. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.
- MCCALLEY, D.V.; COOKE, M.; NICKLESS, G. The effect of sewage treatment on fecal sterols. **Water Research**, v.15, p. 1019-1025, 1981.
- MODENESI, M.C. **Memória explicativa da carta geomorfológica da Ilha de Santo Amaro**: primeiros estudos. São Paulo: USP, Instituto de Geografia, 1969. 14p.
- MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. **Química orgânica**. 9 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1990. 1639p.
- MOSCATELLI, M. 500 anos de degradação. **Ciência Hoje**. v 27, n.158, p.42-45, mar. 2000.
- MOSER, J.M. Solos. In: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Geografia do Brasil**: região Sul. Rio de Janeiro, 1990. v.5, p.85-111.
- MUDGE, S.M.; SEQUEL, C.G. Organic contamination of San Vicente Bay, Chile. **Marine Pollution Bulletin**, v.38, n.11, p.1011-1021, 1999.
- NISHIMURA, M. 5 α -isomers of stanols and stanones as potencial markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.46, p.423-432. 1982.
- NISHIMURA, M.; KOYAMA, T. The occurrence of stanols in various living organisms and the behaviour of sterols contemporary sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.41, p.379-385.
- OLIVEIRA, M.F. de; RIBEIRO NETO, F.B. **Estratégias de sobrevivência de comunidades litorâneas em áreas ecologicamente degradadas**: caso da Baixada Santista. São Paulo. Programa de Pesquisa e Conservação de Áreas Úmidas no Brasil. 132p., 1989.
- OTERO.X.L Biogeoquímica de metais pesados em ambientes sedimentários marinos. Santiago de Compostela, 2000. 308p. Tesis (D.R.) – Universidad de Santiago de Compostela.

- PIERCE, R.H.; BROWN, R.C. Coprostanol distribution from sewage discharge into Sarasota Bay. **Bulletin Environmental Contamination Toxicology**, v.23, p.75-79, 1984.
- PONNAMPERUMA, F.N. Dynamic aspects of flooded soils and the nutrition of the rice plant. In: INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE. **The mineral nutrition of the rice plant**. Baltimore: Johns Hopkins Press, 1965. p.295-328.
- PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. **Advances. Agronomy**, v.24, p.29-96, 1972.
- PRADA-GAMERO, R. M. Mineralogia, físico-química e classificação dos solos de mangue do rio Iriri no canal de Bertioga (Santo, SP). Piracicaba, 2001. 76p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- PRAKASA, R.M.; SWAMY, A.S.R. Clay mineral distribution in the mangrove of the Godavari delta. **Clay Research**, v.6,n.2, p.81-86, 1987.
- QUÉMÉNEUR, M.; MARTY, Y. Fatty acids and sterols in domestic wastewaters. **Water Research**, v.28, p.1217-1226. 1994.
- QUINÕES, E.M. Relações Água-Solo no Sistema Ambiental do Estuário de Itanhaém (SP), Campinas, 185p. 2000. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia Agrícola – Universidade Estadual de Campinas.
- RABENHORST, M.C.; FANNING, D.S. Piryta and trace metals in glauconitic parent materials of Maryland. **Soil Science Society of America Journal**, v.53, n.6, p.1791-1797, 1989.
- RAZZA, A.F.; ELUF, A.A.; LACERDA, J.S.; VIDAL-TORRADO, P.; BATELOCHI, L.R. **Relatório ambiental preliminar**, Piracicaba: Serviços especializados em levantamentos agropecuários, 2001. 64p.
- REBELO, F.C.; MEDEIROS, T.C.C. **Cartilha do mangue**. Local: Universidade Federal do Maranhão: Laboratório de Hidrologia. 1988. 31p.
- ROSS, J.L.S; MOROZ,I.C. **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: USP, FFCLH, Laboratório de Geomorfologia. Depto. Geografia, 1997. Escala 1:500.000.

- ROSSI, M. Fatores formadores da paisagem litorânea: A Bacia do Guanabara, São Paulo. 168p. 1999. Tese (Doutorado) – Faculdade de Fisiologia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo.
- ROSSI, M.; MATTOS, I.F.O ecossistema mangue: Uma Análise dos solos e da vegetação no estado de São Paulo. In: CONGRESSO NACIONAL SOBRE ESSÊNCIAS NATIVAS, 2., São Paulo, 1992. Anais. São Paulo: Instituto Florestal, 1992. P.930-936.
- SÃO PAULO (Estado). Secretaria Estadual do Meio Ambiente. Diretoria de Assuntos Metropolitanos. **Projeto DEPRN – Estudo Preliminar.** <http://www.unisantos.com.br/~metropms/caruara/matatlan.htm>. (26 jul. 2000).
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha.** São Paulo: USP, Instituto Oceanográfico, 1999. 56p.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal:** conhecer para conservar. Equipe Técnica: Ecologia do Ecossistema Manguezal. São Paulo: USP, Instituto Oceanográfico, 1994. 45p.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal:** ecossistema entre a terra e o mar. São Paulo: USP, Instituto Oceanográfico, 1995. 64p.
- SEGUEL, C.G.; MUDGE, S.M.; SALGADO, C. & TOLEDO, M. Tracing sewage in the marine environment: altered signatures in concepcion Bay, Chile. **Water Research**, v.35, n.17, p.4166-4174, 2001.
- SUGUIO, K. **Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins.** Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998. 1222p.
- SUGUIO, K.; MARTINS, L. **Mapas das formações quaternárias do litoral paulista e sul fluminense.** São Paulo: DAE, 1978. Escala 1:100.000.
- TAYLOR, C.D.; SMITH, S.O.; GAGOSIAN, R.B. Use of microbial enrichments for the study of the anaerobic degradation of cholesterol. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.45, p.2161-2168. 1981.
- VANUCCI, M. **Os manguezais e nós:** uma síntese de percepções. São Paulo: EDUSP, 1999. 233p.

- VENKATESAN, M.I.; KAPLAN, I.R. Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, Southern California. **Environmental Science and Technology**, v.24, p.208-214, 1990.
- VILLWOCK, J.A.A Costa Brasileira: Geologia e evolução. In: SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA BRASILEIRA, 3., Serra Negra, 1993. **Anais**. Serra Negra: ACIESP, 1994.p.1-15.
- VITOUSEK, P.M.; ABER, J.D.; HOWARTH, R.W.; LIKENS, G.E.; MATSON, P.A.; SCHINDLER, D.W.; SCHLESINGER, W.H.; TILMAN, D.G. Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences. **Ecological Applications**, v.7,p.737-750, 1997.
- WRITER, J.H.; LEENHEER, J.A.; BARBER, L.B.; AMY, G.L.; CHAPRA, S.C. Sewage contamination in the Upper Mississippi River as measured by the fecal sterol, coprostanol. **Water research**, v.29, p.1427-1436. 1995.